

GP-1755

Docket No. 511.37656X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Hy  
R  
4-1200

Applicant(s): KUMAKURA, et al.  
Serial No.: 09/404,715  
Filed: September 24, 1999  
Title: ADHESIVE COMPOSITION FOR METAL FOIL, AND  
ADHESIVE COATED METAL FOIL, METAL-CLAD  
LAMINATE AND RELATED MATERIALS USING THE SAME  
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

November 9, 1999

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the  
applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on:

Japanese Patent Application No.(s) 10-269692  
Filed: September 24, 1998

A certified copy of said Japanese Patent Application is  
attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/ssr  
Attachment

RECEIVED  
NOV 10 1999  
TC 1700 MAIL ROOM

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第269692号

出 願 人

Applicant (s):

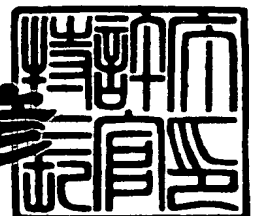
日立化成工業株式会社

RECEIVED  
NOV 10 1999  
TC 1700 MAIL ROOM

1999年 9月24日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3065111

【書類名】 特許願

【整理番号】 10003690

【提出日】 平成10年 9月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明の名称】 金属箔用接着剤組成物及びそれを用いた接着剤付金属箔、金属張積層板

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下館研究所内

    【氏名】 熊倉 俊寿

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社 下館研究所内

    【氏名】 堀内 猛

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県野田市中里 2 0 0 番地 日立化成ポリマー株式会社 野田工場内

    【氏名】 馬籠 和幸

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県野田市中里 2 0 0 番地 日立化成ポリマー株式会社 野田工場内

    【氏名】 白石 成史

【特許出願人】

    【識別番号】 000004455

    【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属箔用接着剤組成物及びそれを用いた接着剤付金属箔、金属張積層板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアセタール樹脂、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂、エポキシ樹脂を主成分として含有する金属箔用接着剤組成物。

【請求項2】 ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂を20～500重量部、エポキシ樹脂を5～100重量部含有する請求項1に記載の金属箔用接着剤組成物。

【請求項3】 分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂が、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートまたは前記アクリレートのメタクリレートの中から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1または請求項2に記載の金属箔用接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属箔用接着剤組成物をワニスとし、金属箔に塗布、乾燥して得られる接着剤付金属箔。

【請求項5】 少なくとも1枚以上のプリプレグの片面若しくは両面に請求項4に記載の接着剤付金属箔の接着剤層側をプリプレグ面に重ね、加熱、加圧成形して得られる金属張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気機器、電子機器に用いられるプリント配線板用積層板の製造に用いられる金属箔用接着剤組成物及びそれを用いた接着剤付金属箔、金属張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】

民生用電子機器の小型高機能化が進み、それに用いられる印刷配線板は高密度、微細配線化する傾向にある。これに伴って、印刷配線板に用いられる銅張積層板には、高密度実装が可能であることが要求されている。このため、はんだ耐熱性や銅箔引剥し強さに対する要求レベルがより厳しいものになった。またテレビのように高電圧が印加されることがあるものには、安全性を確保する立場から耐トラッキング性が要求されるようになった。トラッキングとは絶縁物表面上の電位差のある部分に炭化導電路を形成する現象である。

従来は、銅張積層板の銅箔とプリプレグの接着性を向上させるため、銅箔に接着剤を形成した接着剤付金属箔が用いられ、その接着剤として、はんだ耐熱性及び銅箔引剥し強さの点で優れているポリビニルアセタール樹脂にフェノール樹脂を配合した接着剤が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリビニルブチラール樹脂にフェノール樹脂を配合した接着剤では、はんだ耐熱性等は優れているものの、フェノール樹脂が炭化しやすいために導通しやすくなり、耐トラッキング性に劣るものであった。

そこで、接着剤の耐トラッキング性を上げる方法として特開昭62-116682号公報などで提案されている、エポキシ樹脂やメラミン樹脂を用いる方法などがある。

しかし接着剤にエポキシ樹脂やメラミン樹脂を配合するだけでは、まだ十分に耐トラッキング性を向上させることができないだけでなく、フェノール樹脂を配

合した場合に比べて、反応性や樹脂の相溶性が大きく異なることから、耐熱性を維持することが難しかった。

本発明は、接着剤として上記の欠点を解消し、耐熱性、耐トラッキング性に優れ、積層板特性も良好な金属箔用接着剤組成物及びそれを用いた接着剤付金属箔、金属張積層板を提供することを課題とした。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の欠点を解消すべく、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリビニルアセタール樹脂、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂、エポキシ樹脂を主成分として含有する金属箔用接着剤組成物である。

また本発明は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂を20～500重量部、エポキシ樹脂を5～100重量部を含有する金属箔用接着剤組成物であると好ましいものである。

そして、本発明は、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂が、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートまたは前記アクリレートのメタクリレートのの中から選ばれる少なくとも1種以上であると好ましい金属箔用接着剤組成物である。

さらに本発明は、上記の金属箔用接着剤組成物をワニスとし、金属箔に塗布、乾燥して得られる接着剤付金属箔である。この接着剤付金属箔は、内層回路板に積層することにより、ビルドアップ法プリント配線板の多層用材料としても用いることが出来る。

また本発明は、上記で得られる接着剤付金属箔を用い、少なくとも1枚以上のプリプレグを重ね、その片面若しくは両面に接着剤付金属箔の接着剤層側をプリプレグ面に重ね、加熱、加圧成形して得られる金属張積層板である。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールとアルデヒドの縮合によって得られるポリマーで、分子内にアセタール結合を有し、アルデヒドとしてホルムアルデヒドを用いるとポリビニルホルマール、アルデヒドとしてブチルアルデヒドを用いるとポリビニルブチラールが得られる。本発明では、ポリビニルブチラールが好ましく、ポリビニルブチラール樹脂の重合度、ブチラール化度は、特に規定するものではないが、平均重合度が500～3000でありブチラール化度が60mol%以上であるものが望ましい。平均重合度が500未満では、接着剤の耐熱性が十分ではなく、また3000を超えると接着剤の粘度が高くなり過ぎ、銅箔に塗布することが困難になる。また、ブチラール化度は上記の範囲であれば特に制限されるものではないが、60mol%未満では樹脂の柔軟性が十分ではなく、接着強度に劣る。

【0006】

ポリビニルブチラール樹脂の具体的な例としては、エスレックBX-1（平均重合度1700、ブチラール化度65mol%）、BX-2（同1700、65mol%）、BX-55（同1700、70mol%）（積水化学工業株式会社製商品名）、電化ブチラール4000-2（同1000、75wt%、65mol%）、5000-A（同2000、80wt%、70mol%）、6000-C（同2400、80wt%、70mol%）（電気化学工業株式会社製商品名）などが挙げられる。これらの樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0007】

本発明で用いる分子内に2個以上のアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジア



クリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよび前記アクリレートのメタアクリレートなどが挙げられる。この中で特に、分子内に3個以上のアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有するペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートまたは前記アクリレートのメタアクリレートが耐熱性の点から好ましい。

#### 【0008】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、特に制限するものではなく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環状エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などのエポキシ樹脂を用いることができる。具体的なエポキシ樹脂の例としては、エピコート815、828、1001、1004、1

007 (油化シェルエポキシ株式会社製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、エピコート152、154 (油化シェルエポキシ株式会社製商品名、フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、エピコート180S65 (油化シェルエポキシ株式会社製商品名、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、EX-611, 612 (ナガセ株式会社製商品名、脂肪族エポキシ樹脂)、CY175, 177, 179 (旭チバ株式会社製商品名、環状脂肪族エポキシ樹脂)、エピコート871、872 (油化シェルエポキシ株式会社製商品名、グリシジルエステル型エポキシ樹脂)、TETRAD-X, TETRAD-C (三菱瓦斯化学株式会社製商品名、グリシジリアミン型エポキシ樹脂)、TEPIC (日産化学工業株式会社製商品名、複素環状エポキシ樹脂)、BF-1000 (旭電化工業株式会社製商品名、エポキシ化ポリブタジエン樹脂)などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独または2種以上混合して用いられる。

【0009】

本発明では、多官能アクリレート樹脂の硬化剤を、必要に応じて使用することができる。多官能アクリレート樹脂の硬化剤としては、特に制限するものではないが、有機過酸化物等を挙げることが出来る。代表的な例としてはメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサノン、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、クミルペルオキシネオデカネートなどが挙げられる。

また、本発明では、エポキシ樹脂の硬化剤や硬化促進剤を必要に応じて使用することができる。硬化剤の種類あるいは量に関しては特に制限するものではなく、例えば、エポキシ樹脂の硬化剤や硬化促進剤としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のアミン系、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系、BF<sub>3</sub>モノエーテルアミン錯体のようなルイス酸系を挙げることができる。

【0010】

本発明の金属箔用接着剤組成物の主成分の配合比はポリビニルアセタール樹脂

100重量部に対して、多官能アクリレート樹脂を20～500重量部、エポキシ樹脂を5～100重量部とすることが好ましい。多官能アクリレート樹脂の配合量が20重量部未満であると樹脂の硬化が十分でなく、耐熱性に劣るようになる。500重量部を超えると銅箔の引き剥がし強さが低下するようになる。エポキシ樹脂は、5重量部未満であると金属引き剥がし強さが低下し、100重量部を超えると硬化後の樹脂がもろくなる。そのためエポキシ樹脂は、10～80重量部が好ましい。

なお、本発明においては、その本発明の主旨を損なわない範囲で、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、イソシアネート樹脂などを配合することが出来る。

#### 【0011】

本発明の接着剤付金属箔を得るには、金属箔用接着剤組成物を有機溶剤に加え、混合することにより溶解、分散させてワニスとし、このワニスを金属箔に塗布、乾燥して接着剤付金属箔とする。有機溶剤としては、上記材料を溶解するものであれば特に制限するものではないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物系溶剤、N-メチルピロリドン、ホルムアルデヒド、N-メチルホルムアルデヒド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶剤が具体的には挙げられる。

接着剤付金属箔に用いる金属箔は、銅箔、アルミニウム箔等通常積層板に用いられている5～200 $\mu$ mの厚みのものを使用できる。また、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5～15 $\mu$ mの銅層と10～300 $\mu$ mの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した複合箔を用いることができる。

#### 【0012】

接着剤付金属箔の接着剤層の厚みは、制限するものではないが乾燥後に10～

200  $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。接着剤層の厚みが10  $\mu\text{m}$ 未満では、金属引き剥がし強さが低下し、200  $\mu\text{m}$ を超えると残存する揮発分が多くなることにより耐熱性が低下するため好ましくない。そのため、接着剤層の厚みは、好ましくは20～100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは25～80  $\mu\text{m}$ とする。

加熱、乾燥方法は熱風乾燥、遠赤外線乾燥が用いられ、特に制限されず、また、乾燥温度、乾燥時間も特に制限されないが、40～250℃の範囲で、10秒～20分間の乾燥時間が好ましい。接着剤層の残存揮発分は、10重量%以下が好ましい。

#### 【0013】

本発明の金属張積層板は、上記の金属箔用接着剤組成物ワニスを金属箔の片面に塗布、乾燥後、接着剤付金属箔とし、プリプレグを1枚以上重ねた片面若しくは両面に接着剤付金属箔の接着剤面を積層し、真空または常圧下で、加熱、加圧成形し作製する。加熱温度は、80～200℃の範囲で、また圧力は、通常1～15 MPaの範囲で、30～180分間成形する。

#### 【0014】

本発明の接着剤付金属箔は、薄物多層配線板を製造する際に内層板に熱プレス法または熱ロールラミネート法で積層するいわゆるビルドアップ法の多層用材料としても使用することができる。

本発明の金属張積層板で用いるプリプレグや内層板の基材には、紙、ガラス布、アラミド布またはそれらの不織布などが用いられ、プリプレグのマトリックスとして用いる熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが用いられる。

#### 【0015】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

(実施例1～3、比較例1～2)

表1に示す樹脂配合でメタノール-メチルエチルケトン(1/1重量比)の混合溶剤に樹脂分が30重量%になるように均一に溶解させて金属箔用接着剤組成

物のワニスを得た。このワニスをロールコータを用い、厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 $160^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥半硬化させて、接着剤層の厚み $40\mu\text{m}$ の接着剤付銅箔を得た。この銅箔の接着剤側にフェノール樹脂含浸紙基材8枚重ねて積層体とし、ステンレス鏡板に挟んで $160^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$ で60分間加熱加圧成形して厚み $1.6\text{mm}$ の片面銅張積層板を得た。この銅張積層板の特性を表1に示した。

【0016】

【表1】

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
デソバチラール5000A	100	100	100	100	100
180S65	20	50	80	30	30
n-ブチル化メラミン樹脂	—	—	—	70	—
レゾール型フェノール樹脂	—	—	—	—	70
ペンタエリスリトール	50	—	—	—	—
トリアクリレート					
イソシアヌ酸エチレンオキサド	—	100	—	—	—
変性トリアクリレート					
ジペンタエリスリトール	—	—	450	—	—
ペンタアクリレート					
ジグリセロールオキサド	0.5	1.0	4.5	—	—
安息香酸	—	—	—	0.7	—
はんだ耐熱性(秒)	51	55	60	35	39
銅箔引き剥が (kN/m)	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9
し強さ 高温( $150^{\circ}\text{C}$ )	0.6	0.7	0.8	0.4	0.6
耐トラッキング性(V)	>260	>260	>260	200	110

デソバチラール5000A：電気化学工業株式会社製商品名（重合度2000、ブチラール化度70mol%）

180S65：油化シェルエポキシ株式会社製商品名（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）

n-ブチル化メラミン樹脂：日立化成工業株式会社製商品名（メラン 2000）

ビニール型フェノール樹脂：日立化成工業株式会社製商品名（VP-13N）

【0017】

はんだ耐熱性、銅箔引剥し強さは、JIS C6481に準拠して測定した。

耐トラッキング性は、電解液、電極、測定法はIEC法に準じ、白金電極を用いて、4mm幅銅箔パターン、電極間0.4mmで測定した。

本発明のポリビニルアセタール樹脂、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂、エポキシ樹脂を主成分として含有する金属箔用接着剤組成物を用いた積層板は、いずれの実施例も比較例に比べて、はんだ耐熱性が良好で、耐トラッキング性に優れその他の特性の低下も見られない。

【0018】

【発明の効果】

本発明の金属箔用接着剤組成物、該接着剤組成物を用いた接着剤付金属箔、金属張積層板は、はんだ耐熱性が良好で、耐トラッキング性を大幅に高め、その他の特性も低下させることがないことから、その工業的価値は極めて大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐トラッキング性に優れ、積層板特性も良好な金属箔用接着剤組成物およびそれを用いた接着剤付金属箔、金属張積層板を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、分子内に2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレート樹脂を20～500重量部、エポキシ樹脂を5～100重量部含有する金属箔用接着剤組成物。前記組成物をワニスとし、金属箔に塗布、乾燥して接着剤付金属箔とし、接着剤層側にプリプレグを重ね、加熱、加圧成形して片面若しくは両面金属張積層板とする。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100071559

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新宿三井ビル

日立化成工業株式会社 研究開発本部知的財産部

【氏名又は名称】 若林 邦彦



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名 日立化成工業株式会社